

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-327980

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

B01J 35/04
B01J 35/04
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/40
B01J 23/52
B01J 23/56
B01J 23/56
B01J 29/22
B01J 37/02
B01J 37/02

(21)Application number : 05-071775

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
COSMO OIL CO LTD
SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1993

(72)Inventor : NAKATSUJI TADAO
SHIMIZU HIROMASU
YASUKAWA RITSU
SUGANUMA FUJIO
KINDAICHI YOSHIAKI
SASAKI MOTOI

(54) CATALYTIC STRUCTURAL BODY FOR CATALYTICALLY REDUCING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalytic structural body for catalytically reducing nitrogen oxide excellent in durability even in the presence of moisture.

CONSTITUTION: This catalytic structural body for catalytically reducing nitrogen oxide using a hydrocarbon as a reducing agent has a multilayered structure provided with an inside layer having a catalytic component on a base body constituting the catalytic structural body and a surface layer prepared by carrying the catalytic component on the inside layer. The inside layer contains at least one kind of platinum group selected from a group consisting of platinum, iridium, rhodium, palladium and ruthenium as the catalytic component and the surface layer contains at least one kind selected from aluminum oxide, titanium dioxide, zirconium oxide and H type zeolite as the catalytic component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2609983

[Date of registration]

13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-327980

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 35/04 | 3 0 1 L | 8017-4G | | |
| | Z A B | 8017-4G | | |
| B 0 1 D 53/36 | Z A B | | | |
| | 1 0 2 H | | | |
| | B | | | |

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

| | |
|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-71775 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)3月30日 |

| | |
|-----------------|-------------------------|
| (71) 出願人 | 590000455 |
| | 財団法人石油産業活性化センター |
| | 東京都港区麻布台2丁目3番22号 |
| (74) 上記1名の代理人 | 弁理士 牧野 逸郎 |
| (71) 出願人 | 000001144 |
| | 工業技術院長 |
| | 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 |
| (74) 上記1名の指定代理人 | 工業技術院物質工学工業技術研究所長 (外1名) |
| (71) 出願人 | 000105567 |
| | コスモ石油株式会社 |
| | 東京都港区芝浦1丁目1番1号 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒構造体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 水分の存在下においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体を提供する。

【構成】 炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、内部層が白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素を触媒成分とし、表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種を触媒成分とすることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、

内部層が白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素を触媒成分とし、

表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種を触媒成分とすることを特徴とする炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項2】内部層が白金族元素を担体に担持させてなる触媒成分を有し、担持率が0.1～10重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項3】触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、

内部層が(a)白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素、及び(b)酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化ゲルマニウム及び酸化ガリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を触媒成分とし、

表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種を触媒成分とすることを特徴とする炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項4】内部層が金属酸化物100重量部に対して、白金族元素0.1～100重量部を有することを特徴とする請求項3記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項5】内部層が白金族元素と金属酸化物とを担体に担持させてなる触媒成分を有し、担持率が5～50重量%の範囲であることを特徴とする請求項4記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項6】触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、

内部層が(a)白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素、及び(b)金を触媒成分とし、

表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種を触媒成分とすることを特徴とする炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項7】内部層が白金族元素100重量部に対し

て、金0.0001～0.1重量部を有することを特徴とする請求項6記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項8】内部層が白金族元素と金とを担体に担持させてなる触媒成分を有し、担持率が0.1～10重量%の範囲であることを特徴とする請求項7記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項9】触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、

内部層が(a)白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素、(b)金、及び(c)酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化ゲルマニウム及び酸化ガリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を触媒成分とし、

表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種を触媒成分とすることを特徴とする炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項10】内部層が白金族元素100重量部に対して、金0.0001～0.1重量部を有すると共に、白金族元素100重量部に対して、金属酸化物100～1000重量部を有することを特徴とする請求項9記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項11】内部層が担体に白金族元素と金と金属酸化物とを担持させてなる触媒成分を有し、担持率が0.1～10重量%の範囲であることを特徴とする請求項10記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒構造体に関し、詳しくは、工場、自動車等から排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去するのに好適である高選択性と高活性とを有する窒素酸化物接触還元のための触媒構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、排ガス中に含まれる窒素酸化物は、窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、アンモニア、水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤を用いて、窒素に変換する方法等によつて除去されている。しかしながら、前者の方法によれば、生成するアルカリ廃液を処理して、公害の発生を防止する方策が必要である。他方、後者の方法によれば、還元剤としてアンモニアを用いるときは、これが排ガス中のイオウ酸化物と反応して塩類を生成し、その結果、触媒の還元活性が低下する問題がある。また、水素、一酸化炭素、炭化水素等を還元剤として用いる場合でも、これらが低濃度で存在する窒素酸化物よりも高濃度で存在する酸素と

反応するため、窒素酸化物を低減するためには多量の還元剤を必要とするという問題がある。

【0003】そこで、最近においては、還元剤の不存在下に窒素酸化物を触媒にて直接分解する方法も提案されているが、しかし、従来、知られているそのような触媒は、窒素酸化物分解活性が低いために、実用に供し難いという問題がある。また、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる新たな窒素酸化物接触還元用触媒として、H型ゼオライトや銅イオン交換ZSM-5等が提案されている。特に、H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が30~40) が最適であるとされている。しかしながら、このようなH型ZSM-5でも、未だ十分な還元活性と選択性とを有するものとはいえず、特に、ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト構造体中のアルミニウムが脱アルミニウムして、性能が急激に低下するので、一層高い還元活性を有し、更に、ガスが水分を含有する場合にも、すぐれた耐久性を有する窒素酸化物接触還元触媒が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、炭化水素を還元剤として用いる場合に、酸素の共存下においても、そして、特に、酸素及び水分の共存下においても、窒素酸化物が炭化水素と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を高活性に且つ高選択性にて還元することができ、しかも、水分の存在下においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物接触還元用触媒構造体を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させるなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、内部層が白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素を触媒成分とし、表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種を触媒成分とすることを特徴とする。

【0006】本発明において、活性成分とは、窒素酸化物の接触還元有効に触媒として作用する成分を意味し、担体とは、このような活性成分を担持する成分を意味し、触媒成分とは、活性成分が担体に担持されているときは、このような活性成分と担体とからなる。しかし、触媒成分が担体を含まないときは、活性成分が即ち、触媒成分を意味する。

【0007】本発明による炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体は、触媒

構造体を構成する基材上に、第1の触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に第2の触媒成分を担持させるなる表面層とを含む多層構造を有する。即ち、表面層とは、窒素酸化物を含有する処理すべき排ガス、即ち、反応ガスの触媒による接触還元処理において、反応ガスが最初に直接に触媒と接触する層であつて、触媒構造体の最表面側に位置する触媒層を意味し、内部層とは、この表面層の内側にあつて、反応ガスが上記表面層の内側に拡散移動してはじめて到達し得る触媒層を意味する。

10 【0008】本発明による触媒構造体において、上記基材とは、ハニカム、球状物、ペレット等の立体的な構造体を意味し、その上に上述したように、内部層と表面層との触媒層の多層構造を形成させる基材である。このような基材は、触媒反応に何ら関与しない不活性な構造体であつてもよいが、また、内部層の担体を兼ねることもできる。内部層の担体を兼ねる場合は、例えば、後述するように、好ましくは、従来より知られているγ-アルミナ等のような無機酸化物や、或いはゼオライト等のナトリウム及びアルミニウムを主成分とするケイ酸塩からなるハニカム、球状物、ペレット等の立体的な構造体を形成する。しかし、本発明においては、上記基材は、その上に多層構造の触媒層を支持し得る立体的な形状を有する限りは、その他の形状であつてもよい。

20 【0009】一般に、内部層は、第1の活性成分を担体に含浸させ、沈着させ、又はイオン交換させる方法や、これらの方法の組合わせ等によつて、活性成分を基材又は担体に担持させるることによつて形成させることができる。本発明においては、このように、第1の活性成分を上記したような不活性な基材上に担持させて、内部層を形成してもよく、また、基材自体を担体から形成し、この担体に第1の活性成分を担持させて、内部層を形成してもよい。

30 【0010】表面層は、このように内部層を形成した後、その上に、例えば、第2の触媒成分を含むスラリー等をウオッシュ・コート法等によつてコーティングして、第2の触媒成分を担持させるることによつて、上記内部層の上に形成させることができる。本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、基本的には上記のような多層構造を有する。先ず、表面層について説明する。

40 【0011】本発明による触媒構造体において、表面層の活性成分は、酸化アルミニウム（アルミナ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種である。上記酸化アルミニウム（アルミナ）には、市販のγ-アルミナを用いることができるが、しかし、アルカリ又はアルカリ含有率の極めて低い高純度γ-アルミナを用いることが好ましい。二酸化チタン（チタニア）は、硫酸法による二酸化チタンの製造工程から得られるメタチタン酸を焼成して得られる硫酸イオンを含有するものが好ましい。酸化ジルコニウム（ジルコニア）は、市販

の水酸化ジルコニウムに硫酸を含有させ、これを焼成して得られる硫酸イオンを含有する酸化ジルコニウムが好ましい。

【0012】また、H型ゼオライトは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属—ZSM-5、モルデナイト、USY等のゼオライトをアンモニアにてイオン交換させ、焼成して得られるものや、或いはこれらのゼオライトを酸性条件下で水素イオン交換させることによつて得られるものが好ましく用いられる。

【0013】次に、本発明による触媒構造体における内部層について説明する。本発明による第1の窒素酸化物還元用触媒において、内部層は、白金、イリジウム、ロジウム、パラジウム及びルテニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の白金族元素を触媒成分とする。必要に応じて、これら触媒成分は、表面層の活性成分であるアルミナ、チタニア、ジルコニア、H型ゼオライト等を表面層のための担体として用いて、これらに担持させてもよい。

【0014】更に、基材担体も、前述したように、従来より知られている担体でよいが、特に、上述したようなγ-アルミナ、チタニア、ジルコニア又はH型ゼオライトからなる担体が好ましく用いられる。一般に、触媒の活性成分を担体に担持させる方法は、従来より種々知られており、本発明において、活性成分である白金族元素を担体に担持させる方法は何ら限定されるものではなく、例えば、従来より知られている適宜の方法、例えば、前述した含浸法、沈着法、イオン交換法、又はこれらの組み合わせ等によることができ、なかでも、前記γ-アルミナ等の担体に、イオン交換法によつて、前記白金族元素を高分散させて、担持させるのが好ましい。

【0015】本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体の内部層において、活性成分である白金族元素の担体への担持率は、通常、0.1～10重量%である。本発明による第1の触媒構造体の内部層において、活性成分の担持率が0.1重量%よりも少ないときは、十分な触媒活性を得ることができず、他方、担持率が10重量%を越えても、それに見合う触媒活性の増大を得ることができない。しかし、必要に応じて、担持率10重量%を越えて、担体に活性成分を担持させてもよい。

【0016】本発明による第2の窒素酸化物接触還元用触媒構造体によれば、内部層は、(a) 前記少なくとも1種の白金族元素、及び(b) 酸化セリウム (CeO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ネオジム (Nd_2O_3)、酸化ゲルマニウム (GeO_2) 及び酸化ガリウム (Ga_2O_3) よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を触媒成分とする。

【0017】このような活性成分を担体に担持させるにも、前述したと同様に、従来より知られている方法のいずれによることもできるが、しかし、なかでも、先ず、

上記酸化セリウム等の金属酸化物を含浸法や沈着法によつて担体に担持させた後、イオン交換法によつて、更に、前記白金族元素を高分散させて、担体に担持させるのが好ましい。

【0018】本発明によるこのような第2の触媒構造体の内部層において、白金族元素に対する前記酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化ゲルマニウム又は酸化ガリウムのような金属酸化物の比率は、その金属酸化物100重量部に対して、白金族元素0.1～100重量部の範囲であり、好ましくは、5～50重量部の範囲である。このような比率にて白金族元素と共に金属酸化物を有する内部層においては、いずれかの活性成分が炭化水素の吸着活性化のサイトとして、又は窒素酸化物の活性化サイトとして、機能して、反応が選択的に進行するので、炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物の接触還元反応において、高い活性と選択性とを有するものとみられる。

【0019】更に、本発明による第2の触媒構造体によれば、かかる内部層において、上記活性成分を前述したような担体に担持させる場合、その担持率は、通常、5～50重量%である。活性成分の担持率が5重量%よりも少ないときは、十分な触媒活性を得ることができず、他方、担持率が50重量%を越えても、それに見合う触媒活性の増大を得ることができない。

【0020】本発明による第3の触媒構造体は、内部層が(a) 前記少なくとも1種の白金族元素、及び(b) 金を触媒成分とするものである。このような第3の触媒構造体における内部層は、好ましくは、前記したような担体に、イオン交換法によつて、前記白金族元素を高分散させて、担持させた後、更に、金をイオン交換法によつて担持させるか、又はコロイド状の水酸化金等を高分散させて、担持させることによつて得ることができる。本発明によれば、このようにして形成された内部層をこの後、更に、水素等によつて還元処理することが好ましい。

【0021】本発明によるかかる第3の触媒構造体の内部層において、白金族元素に対する金の比率は、白金族元素100重量部に対して、金が0.0001～0.1重量部の範囲であり、好ましくは、0.001～0.01重量部の範囲である。このような比率にて白金族元素と金とを有する内部層によれば、白金族元素が炭化水素及び窒素酸化物の吸着活性化のサイトとして、また、金が炭化水素の吸着活性化を調節するサイトとして、それぞれ機能して、反応が選択的に進行するので、炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物の接触還元反応において、広い温度範囲において、高い活性と選択性とを有するものとみられる。

【0022】第3の触媒構造体において、かかる活性成分を前述したような担体に担持させて、内部層を構成する場合、その担持率は、通常、0.1～10重量%であ

る。活性成分の担持率が0.1重量%よりも少ないときは、十分な触媒活性を得ることができず、他方、担持率が10重量%を越えても、それに見合う触媒活性の増大を得ることができない。

【0023】本発明によるこのような第3の触媒構造体の内部層においては、白金錯体イオンや前記その他の白金族元素のイオンがアルミナ等の前記担体の有するイオン交換基（例えば、アルミナの場合であれば水素イオンであり、ゼオライトであれば、多くの場合アルカリ金属イオン）とイオン交換し、このようにして、白金等の前記白金族元素が高分散して担持させ、更に、そのような担体に金を高分散させて、担持させることによつて、触媒層における白金族元素の酸化作用を適度に調整することができ、かくして、内部層が高い活性と選択性とを有するものとみられる。

【0024】更に、本発明による第4の触媒構造体は、その内部層が(a) 前記白金族元素、(b) 金、及び(c) 酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化ゲルマニウム及び酸化ガリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を触媒成分とするものである。

【0025】このような第4の触媒構造体における内部層は、好ましくは、前記金属酸化物を含浸法や沈着法によつて前記したような担体に担持させた後、イオン交換法によつて、前記白金族元素を高分散させて担持させ、更に、この後、金をイオン交換法によつて担持させるか、又はコロイド状の水酸化金等を高分散させて、担持させることによつて得ることができる。本発明によれば、更に、この後、このようにして得られた内部層を水素等によつて還元処理することが好ましい。

【0026】このような第4の触媒構造体の内部層において、白金族元素に対する金の比率は、前述したと同じである。また、第4の触媒構造体の内部層において、白金族元素に対する前記酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化ゲルマニウム又は酸化ガリウムのような金属酸化物の比率は、白金族元素100重量部に対して、前記金属酸化物100～100000重量部の範囲であり、好ましくは、1000～10000重量部の範囲である。このような比率にて金と共に白金族元素と金属酸化物とを有する内部層によれば、白金族元素及び金属酸化物が炭化水素及び／又は窒素酸化物の吸着活性化のサイトとして、また、金が炭化水素の吸着活性化を調節するサイトとして、それぞれ機能して、反応が選択的に進行するので、炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物の接触還元反応において、広い温度範囲において、高い活性と選択性とを有するものとみられる。

【0027】更に、本発明によれば、かかる活性成分を前述したような担体に担持させる場合、その担持率は、通常、0.1～10重量%である。本発明において、活性成分の担持率が0.1重量%よりも少ないときは、十分な触媒活性を得ることができず、他方、担持率が10重量

%を越えても、それに見合う触媒活性の増大を得ることができない。しかし、必要に応じて、担持率10重量%を越えて、担体に触媒活性成分を担持させてもよい。

【0028】本発明による第4の触媒構造体の内部層においては、予め調製した金属酸化物のイオン交換基（多くの場合、水酸基）と白金錯体イオン、イリジウムイオン、ロジウムイオン、パラジウムイオン及びルテニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のイオンとがイオン交換し、かくして、これらの酸化物上に白金族元素が高分散され、これら白金族元素と前記金属酸化物との相乗作用と共に、金属酸化物上に更に金を高分散して、担持させることによつて、内部層における白金族元素の酸化作用を適度に調整することができ、このようにして、高い活性と選択性とを有するものとみられる。

【0029】本発明による多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体において、有効な窒素酸化物接触還元活性を得るには、表面層の厚みは、5 μ m以上であることが好ましく、厚みの増大と共に活性も向上する。特に、本発明によれば、表面層の厚みは、20～100 μ mの範囲である。他方、内部層の厚みは、5 μ m以上であり、好ましくは、10～50 μ mの範囲である。内部層の厚みが50 μ mを越えても、特に支障はないが、50 μ mを越える層は、担体の内部の深すぎる位置にあつて、反応ガスと接触し難く、触媒として有効に機能しない。

【0030】本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、上述したように、多層構造、代表的には上述してきたような二層構造を有し、高い活性と選択性を有する。その理由は、未だ詳細には明らかではないが、反応ガスが先ず触媒に接触する表面層が還元剤としての炭化水素類を完全酸化することなく、主として、吸着活性化し、他方、この表面層の内側にある内部層が主として窒素酸化物を吸着活性化するので、表面層と内部層との界面において、窒素酸化物との反応性が著しく高められた結果、活性化された上記炭化水素類又はそのような炭化水素類から生成された含酸素化合物と、上記活性化された窒素酸化物が反応するので、高活性高選択性にて、窒素酸化物が還元されるとみられる。

【0031】本発明による触媒構造体は、前述したように、ハニカム状、ペレット状、球状等、種々の形状を有することができる。このような構造体の成形乃至製造の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダー等が適宜用いられてもよい。本発明による触媒構造体を用いる窒素酸化物の接触還元において、炭化水素からなる還元剤としては、例えば、気体状のものとして、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、ブチレン等の炭化水素ガス、液体状のものとして、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一成分系の炭化水素、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素等を用いることができる。特

に、本発明によれば、上記したなかでも、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン等の低級アルキン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等の低級アルケン、ブタジエン、イソプレン等の低級ジエン、プロパン、ブタン等の低級アルカン等が還元剤として好ましく用いられる。これら炭化水素は、単独で用いてもよく、又は必要に応じて二種以上併用してもよい。

【0032】上記還元剤としての炭化水素は、用いる具体的な炭化水素によつて異なるが、通常、窒素酸化物に対するモル比にて、0.1~2程度の範囲にて用いられる。炭化水素の使用量が窒素酸化物に対するモル比にて、0.1よりも小さいときは、窒素酸化物に対して十分な還元活性を得ることができず、他方、モル比が2を越えるときは、未反応の炭化水素の排出量が多くなるために、窒素酸化物の接触還元処理の後に、これを回収するための後処理が必要となる。

【0033】尚、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼物乃至不完全燃焼生成物、即ち、炭化水素類やパティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらも本発明における炭化水素に含まれる。このことから、見方を変えれば、本発明による触媒構造体は、排ガス中の炭化水素類やパティキュレート類等の減少或いは除去触媒としても有用であるといえることができる。

【0034】上記還元剤が窒素酸化物に対して選択的還元反応を示す温度は、アルキン<アルケン<芳香族系炭化水素<アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるに従つて、その温度は低くなる。本発明による触媒構造体が窒素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤や触媒成分により異なるが、通常、100~800℃である。この温度領域においては、空間速度(SV)500~10000程度で排ガスを流通させることが好ましい。本発明において特に好適な温度領域は200~500℃である。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】(1) 触媒構造体の調製

実施例1

塩化テトラアンミン白金(II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.08gをイオン交換水50mlに溶解させて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンの水溶液を調製した。これを予め120℃にて24時間乾燥させた径3mmのγ-アルミナのペレット(住友化学製NK-324)100ml(60g)を含む水200mlに十分な攪拌下に加えて、上記 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンとアルミナにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、0.2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に保持

した。このようにして、所定量の塩化テトラアンミン白金(II)水溶液を上記γ-アルミナのペレットを含む水に加えた後、70℃にて2時間攪拌した。

【0037】次いで、このようにして、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンとイオン交換させたγ-アルミナのペレットを濾過し、pH5.5の硝酸水溶液にて水洗し、120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、白金1重量%を担持させたγ-アルミナを得た。このようにしてγ-アルミナに担持させた白金層の厚みを電子線プローブマイクロアナライザーによるシリカの線分析から求めた結果、約20μmであつた。

【0038】別に、水素(H)型モルデナイト(日本化学社製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比19)をサンプルミルにて粉碎し、粒度を100メッシュ下、150メッシュ上に調整した粉体を得た。前記白金を担持させたγ-アルミナのペレットを転動造粒機に仕込み、更に、上記H型モルデナイトの粉体とバインダーとして用いるシリカゲル(日産化学製スノーテックスN)の10倍希釈水を仕込んで、上記γ-アルミナペレットの表面に上記H型モルデナイトをコーティングした。この際に、コーティング層厚みを電子線プローブマイクロアナライザーによるシリカの線分析にて調べて、平均5μmになるように調節し、かくして、H型モルデナイトを表面にコーティングとして有する白金担持γ-アルミナを触媒構造体A-1として得た。

【0039】実施例2

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約20μmのH型モルデナイトを表面にコーティングとして有する白金担持γ-アルミナを触媒構造体A-2として得た。

【0040】実施例3

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約50μmのH型モルデナイトを表面にコーティングとして有する白金担持γ-アルミナを触媒構造体A-3として得た。

【0041】実施例4

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約100μmのH型モルデナイトを表面にコーティングとして有する白金担持γ-アルミナを触媒構造体A-4として得た。

【0042】実施例5

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約200μmのH型モルデナイトを表面にコーティングとして有する白金担持γ-アルミナを触媒構造体A-5として得た。

【0043】実施例6

実施例1と同様にして、担持率1重量%にて白金を担持させたγ-アルミナを調製した。別に、γ-アルミナ(水澤化学工業(株)製GB)をサンプルミルにて粉碎し、100メッシュ下、150メッシュ上に粒度を調節

した粉体を得た。以下、実施例1と同様にして、コーティング層厚みが平均で約 $50\mu\text{m}$ の γ -アルミナを表面にコーティングした白金担持 γ -アルミナからなる触媒構造体A-6を得た。

【0044】実施例7

硝酸ネオジム ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 234.5gをイオン交換水5リットルに溶解させた。これに予め 120°C にて24時間乾燥させた径3mmの γ -アルミナのペレット(住友化学製N4-324)100ml(60g)を投入し、30分間放置して、上記硝酸ネオジム水溶液を γ -アルミナの細孔内に十分に含浸させた。次いで、 γ -アルミナのペレットを上記水溶液から取出し、ペレットの表面に付着した過剰の上記水溶液を除去した後、 γ -アルミナのペレットを6重量%のアンモニア水300mlに投入し、1時間放置して、 γ -アルミナの細孔内で硝酸ネオジムの中和加水分解させた。

【0045】次いで、このようにして得られたネオジムイオン (Nd^{3+}) を担持させた γ -アルミナをイオン交換水で十分に洗浄した後、 500°C で3時間焼成して、酸化ネオジムの担持率30重量%にて担持させた γ -アルミナのペレットを得た。この酸化ネオジムの担持させた γ -アルミナのペレットをイオン交換水250ml中に投入した。このときのpHは7.1であつた。これに1/10Nの硝酸を加えて、pHを5.5とした。

【0046】別に、塩化テトラアンミン白金(II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 2.16gをイオン交換水50mlに溶解させて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオン交換水溶液を調製し、これを上記酸化ネオジムの担持させた γ -アルミナのペレットを含む水溶液に十分な攪拌下に加えて、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ とアルミナ又は酸化ネオジムにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に維持した。このようにして、所定量の塩化テトラアンミン白金(II)水溶液を加えた後、 70°C にて2時間攪拌した。

【0047】次いで、このようにしてイオン交換させた酸化ネオジム担持 γ -アルミナペレットを濾過し、pH5.5の硝酸水溶液にて水洗し、 120°C で18時間乾燥させた後、 500°C で4時間焼成し、更に、窒素/水素(容量比4/1)混合気流中、 400°C で1時間還元処理した。このようにして、 γ -アルミナに酸化ネオジム30重量%及び白金2重量%を担持させた。

【0048】更に別に、メタチタン酸 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を 500°C で焼成して、比表面積 $115\text{m}^2/\text{g}$ 、硫酸含有率2.7%の酸化チタンを得た。以下、実施例1と同様にして、コーティング層厚みが平均で約 $50\mu\text{m}$ の酸化チタンを表面にコーティングした白金及び酸化ネオジム担持 γ -アルミナからなる触媒構造体A-7を得た。

【0049】実施例8

実施例1と同様にして、白金1重量%を担持させた γ -アルミナを調製した。別に、塩化金酸水溶液(金として $0.126\text{g}/\text{l}$) 47.6mlをイオン交換水100mlに加え、これに上記した白金を担持させた γ -アルミナを十分な攪拌下に加え、 γ -アルミナに塩化金酸水溶液を含浸させて、塩化金イオンを γ -アルミナにイオン交換によつて担持させた。次いで、この γ -アルミナを濾過し、イオン交換水にて水洗し、 120°C で18時間乾燥させた後、 500°C で4時間焼成し、更に、この後、窒素/水素(容量比4/1)混合気流中、 400°C で1時間還元処理した。

【0050】このようにして、 γ -アルミナに白金1重量%と金0.01重量%を担持させた触媒を得た。市販の水酸化ジルコニウム(第一希元素(株)製)を 500°C にて3時間焼成して、酸化ジルコニウムを得た。以下、実施例1と同様にして、コーティング層厚みが平均で約 $50\mu\text{m}$ のジルコニアを表面にコーティングした白金及び金担持 γ -アルミナからなる触媒構造体A-8を得た。

【0051】実施例9

塩化ルテニウム (RuCl_3) 2.46gを0.1N塩酸に溶解させて、ルテニウムイオン (Ru^{3+}) 水溶液を調製し、これを実施例1と同じ γ -アルミナのペレットを含む水に十分な攪拌下に加えて、ルテニウムイオンとアルミナにおける水素イオンとを交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを3.0に維持した。このようにして、所定量の塩化ルテニウムの塩酸水溶液を加えた後、 70°C にて2時間攪拌した。この後、実施例1と同様にして、ルテニウム2重量%を担持させた γ -アルミナを得た。

30

【0052】このルテニウム担持 γ -アルミナに γ -アルミナ(住友化学社製A-11)を実施例1と同様にコーティングして、コーティング層厚みが平均で約 $50\mu\text{m}$ のアルミナを表面にコーティングしたルテニウム担持 γ -アルミナからなる触媒構造体A-9を得た。

【0053】実施例10

硝酸ネオジムに代えて、硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 60.07gを用いた以外は、実施例7と同様にして、酸化ランタンを担持させた γ -アルミナのペレット98gを得た。塩化ロジウム ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Rh として37.24重量%) 5.37gをイオン交換水50mlに溶解させて、ロジウムイオン (Rh^{3+}) のイオン交換水溶液を調製し、これを上記酸化ランタンを担持させた γ -アルミナのペレットを含む水溶液中に十分な攪拌下に加えて、ロジウムイオンとアルミナ又は酸化ランタンにおける水素イオンとをイオン交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを5.5に維持した。このようにして、所定の塩化ロジウム水溶液を加えた後、 70°C にて2時間攪拌した。

50

13

【0054】この酸化ランタンを担持させた γ -アルミナのペレットをイオン交換水250mlに投入した。このとき、pHは6.5であつた。これに1/10N硝酸を加え、pHを3.0とした。別に、硝酸ロジウム($Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$)6.31gをイオン交換水50mlに溶解させて、ロジウムイオン(Rh^{3+})水溶液を調製した。これを上記酸化ランタンを担持させた γ -アルミナのペレットの分散液に十分な攪拌下に加えて、ロジウムイオンをアルミナ又は酸化ランタンにおける水素イオンとイオン交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを3.0に維持した。このようにして、所定量の硝酸ロジウム水溶液を加えた後、70℃にて2時間攪拌した。

【0055】次いで、このようにしてイオン交換させたランタンイオン担持 γ -アルミナペレットを濾過し、pH3.0の硝酸水溶液にて水洗し、120℃で18時間乾燥させた後、700℃にて5時間焼成し、更に、窒素/水素(容量比4/1)混合気流中、400℃で1時間還元した。このようにして、 γ -アルミナに酸化ランタン30重量%及びロジウム2重量%を担持させた。

【0056】この後、実施例7と同様にして、更に、金を0.005重量%担持させた。以下、実施例1と同様にして、コーティング層厚みが平均で約50 μm のH型モルデナイトを表面にコーティングしたロジウム、金及び酸化セリウム担持 γ -アルミナからなる触媒構造体A-10を得た。

【0057】実施例11

硝酸ガリウム($Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ 、Gaとして18.9重量%)11.81gをイオン交換水100mlに溶解させた。H型モルデナイト(日本化学製HM-23)の径3mmのペレット100ml(70g)を含む温度70℃、pH2.5に調節したスラリー中に上記硝酸ガリウムの水溶液を十分な攪拌下に加えて、イオン交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量%のアンモニア水を加え、pHを2.5に維持した。このようにして、所定の硝酸ガリウム水溶液を加えた後、2時間攪拌した。次いで、このようにしてイオン交換させたガリウムイオン交換モルデナイトを濾過し、イオン交換水にて洗浄し、120℃で18時間乾燥させた後、700℃にて5時間焼成した。このようにして、ガリウムイオン5重量%を担持させたモルデナイトのペレットを得た。

【0058】別に、塩化イリジウム($IrCl_4$ 、塩化イリジウムとして98.9重量%)5.32gを80℃のイオン交換水100ml中に投入し、溶解させた。これに上記のモルデナイトのペレットを投入し、30分間放置して、モルデナイトの細孔内に十分に含浸させ、次いで、ペレットを上記溶液から取出し、ペレットの表面に付着

14

した過剰の水溶液を除去した後、10重量%のヒドラジン水溶液にて還元処理し、120℃で18時間乾燥させた。これを500℃にて3時間焼成して、イリジウム2重量%を担持させたガリウムイオン交換モルデナイトを得た。

【0059】以下、実施例1と同様にして、コーティング層厚みが平均で約50 μm のH型モルデナイトを表面にコーティングしたイリジウム担持ガリウムイオン交換モルデナイトからなる触媒構造体A-11を得た。

10 【0060】比較例1

日本モービル社製のナトリウム型ZSM-5(SiO_2/Al_2O_3 モル比=34)を水素置換して、H型ZSM-5とし、これをシリカゾル(日産化学製スノーテックスN)をバインダーとして用いて、直径2.4mmの球状体に成形した。これを120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成して、触媒構造体B-1を得た。

【0061】比較例2

塩化白金酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)1.59gをイオン交換水100mlに溶解させた。これに実施例1と同じ γ -アルミナ100mlを投入し、1時間放置した後、 γ -アルミナから過剰の溶液を除去した。次いで、 γ -アルミナを120℃で18時間乾燥させた後、500℃で4時間焼成し、更に、窒素/水素(4/1)混合気流中、400℃で1時間還元処理した。かくして、 γ -アルミナに白金1重量%を担持させてなる触媒構造体B-2を得た。

【0062】(2)評価試験

上記した本発明による触媒構造体(A-1~11)及び比較例の触媒構造体(B-1及び2)を用いて、下記の試験条件にて、窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行ない、窒素酸化物の除去率をケミカルミネツセス法にて求めた。

(試験条件)

(1)ガス組成

| | |
|----------------|---------|
| NO | 500 ppm |
| O ₂ | 10 容量% |
| 還元剤 | 500 ppm |
| 水 | 6 容量% |
| 窒素 | 残部 |

40 (2)空間速度 10000又は20000Hr⁻¹
(3)反応温度 200℃、250℃、300℃、350℃、400℃又は450℃
結果を表1及び表2に示す。

【0063】

【表1】

| 触媒 | 還元剤 | SV ($\times 10^4$) (Hr ⁻¹) | 窒素酸化物除去率(%) | | | | | |
|-----|-------|--|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 200°C | 250°C | 300°C | 350°C | 400°C | 450°C |
| A-1 | プロピレン | 1 | 22.5 | 35.6 | 26.0 | 16.1 | 14.2 | 7.8 |
| A-2 | プロピレン | 1 | 30.0 | 40.8 | 31.7 | 26.9 | 16.2 | 13.0 |
| A-3 | プロピレン | 1 | 51.6 | 51.7 | 53.5 | 42.9 | 23.9 | 16.6 |
| | エチレン | 2 | 36.5 | 55.2 | 41.7 | 30.8 | 27.2 | 14.1 |
| | プロパン | 1 | 30.6 | 40.1 | 38.8 | 29.9 | 27.9 | 22.6 |
| A-4 | プロピレン | 1 | 33.5 | 38.9 | 45.2 | 38.1 | 30.8 | 18.5 |
| A-5 | プロピレン | 1 | 27.0 | 32.3 | 41.9 | 40.4 | 33.3 | 19.2 |
| A-6 | プロピレン | 1 | 40.1 | 45.2 | 40.7 | 34.5 | 21.5 | 15.0 |

【0064】

【表2】

| 触媒 | 還元剤 | SV ($\times 10^4$) (Hr ⁻¹) | 窒素酸化物除去率(%) | | | | | |
|------|-------|--|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 200°C | 250°C | 300°C | 350°C | 400°C | 450°C |
| A-7 | プロピレン | 1 | 30.1 | 31.4 | 33.4 | 26.7 | 16.8 | 10.6 |
| A-8 | プロピレン | 1 | 26.1 | 35.7 | 46.7 | 35.5 | 30.7 | 14.1 |
| A-9 | プロピレン | 1 | 0.0 | 0.0 | 44.2 | 47.6 | 41.4 | 29.6 |
| A-10 | プロピレン | 1 | 0.0 | 0.0 | 46.6 | 49.4 | 44.0 | 26.0 |
| A-11 | プロピレン | 1 | 0.0 | 0.0 | 26.8 | 33.0 | 42.1 | 23.2 |
| B-1 | プロピレン | 1 | 3.8 | 11.0 | 20.4 | 27.5 | 29.5 | 23.2 |
| B-2 | プロピレン | 1 | 9.5 | 24.7 | 20.3 | 16.5 | 17.0 | 0.5 |

【0065】表1及び表2に示す結果から明らかなように、本発明による触媒構造体は、いずれも窒素酸化物の窒素の除去率が高いのに対して、比較例による触媒構造体は、総じて、除去率が低い。比較例1による触媒構造体は、H型ZSM-5からなる従来より知られている代表的な窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、概して、窒素酸化物の窒素の除去率が低い。比較例2は、γ-アルミナに白金を担持させてなる単層構造の触媒構造体である。

【0066】これに対して、例えば、実施例1は、γ-アルミナに白金を担持させて、これを内部層とし、その上に、H型モルデナイトのコーティング層を表面層とし

て形成した2層構造を有する触媒構造体であつて、窒素酸化物の窒素の除去率が向上している。

【0067】

【発明の効果】以上のように、本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、所定の触媒成分を有する表面層と、所定の触媒成分を有し、上記表面層の内側に位置する内部層との多層構造を有し、炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物の接触還元において、従来の触媒構造体に比べて、高活性高選択性を有し、更に、酸素及び水分の共存下においても、排ガス中の窒素酸化物を広い温度範囲において効率よく接触還元することができ、更に、耐久性にすぐれる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B01J 23/40
23/52
23/56

識別記号 庁内整理番号

ZAB A 8017-4G
ZAB A 8017-4G
ZAB 8017-4G
301 A 8017-4G

FI

技術表示箇所

29/22 Z A B A 9343-4G
37/02 Z A B 8017-4G
 3 0 1 L 8017-4G

(71)出願人 000174541
 堺化学工業株式会社
 大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番23号
(74)上記 2 名の代理人 弁理士 牧野 逸郎
(72)発明者 仲辻 忠夫
 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
 株式会社中央研究所内
(72)発明者 清水 宏益
 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
 株式会社中央研究所内

(72)発明者 安川 律
 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業
 株式会社中央研究所内
(72)発明者 菅沼 藤夫
 埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田228-16
(72)発明者 金田一 嘉昭
 茨城県つくば市東一丁目一番地 工業技術
 院 物質工学工業技術研究所内
(72)発明者 佐々木 基
 茨城県つくば市東一丁目一番地 工業技術
 院 物質工学工業技術研究所内